

PAT-NO: JP407089242A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07089242 A
TITLE: IMAGE FORMING METHOD

PUBN-DATE: April 4, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUKAYA, KAZUHIKO	
MURATA, TSUTOMU	
MAKINO, NAGAO	
SUZUKI, TAKESHI	
AZUMA, KENSAKU	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOMOEGAWA PAPER CO LTD	N/A

APPL-NO: JP05257454

APPL-DATE: September 22, 1993

INT-CL (IPC): B41M005/36 , B41M005/26

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a method of forming an image using a reversible thermal recording medium capable of reversibly recording and automatically (spontaneously) erasing an image by heat.

CONSTITUTION: A reversible thermal recording medium used is composed of a thermal recording layer containing an organic low molecular substance of at least one type of a chemical compound containing a long-chain alkyl group with a melting point of 40 to 80°C, dispersed in an organic polymer resin, on a support. An entirely whitened thermal recording layer at a room temperature is heated higher than a whitening temperature, in an image form, using the medium to produce a translucent image. After that, this translucent image is left alone to a natural process, so that the image is returned to a whitened state for erasure.

COPYRIGHT: (C)1995.JPO

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the image formation approach using the reversibility thermal recording medium which can carry out automatic (natural) elimination, without reheating the image reversibly recorded and formed in the image by heating.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally the thermographic recording paper is widely used as facsimile or a printer sheet. However, the reuse of these thermographic recording papers cannot be carried out, but the improvement is called for in respect of saving-resources-izing. The reversibility thermal recording medium which changes reversibly, and the transparency after cooling can record an image by it, and can eliminate by the difference in the attainment temperature at the time of heating in JP,55-154198,A and a 61-257883 official report is proposed. As a heat-sensitive recording layer, into organic macromolecule resin like a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, these reversibility thermal recording media have the lamination which prepared on the base material what distributed organic low-molecular matter like higher-fatty-acid ester in the shape of a particle, and are called low-molecular / macromolecule complex type.

[0003] Drawing 1 explains the relation between the transparence condition of these reversibility thermal recording media, and the heat history given to it. Drawing 1 shows typically the optical condition [in / for the heating temperature of a reversibility thermal recording medium / the temperature] about those relation for an axis of ordinate for an axis of abscissa. First, the case where the rarefaction of the reversibility thermal recording medium which is in a nebula condition in a room temperature is carried out is explained. If the thermal recording medium of a nebula condition is heated, it is begun gradually to carry out the rarefaction, and if some temperature requirements T1-T2 (Tw: call it a rarefaction temperature requirement) are arrived at, it will become transparence mostly. this condition to room temperature TR up to -- if it cools slowly, the rarefaction is carried out completely and it will be in the maximum transparence condition, and this condition is maintained at stability in a room temperature (setting to drawing 1 , hysteresis is **->**->**->**).

[0004] Next, the case where the reversibility thermal recording medium in a transparence condition is nebula-ized is explained. It heats from a transparence condition and this reversibility thermal recording medium is temperature T3. If it reaches above (nebula-ized temperature), it will be in a translucent condition. if it begins to cool from this condition -- temperature T3 if it becomes below -- gradually -- nebula-izing -- being generated -- room

temperature TR up to -- if it cools, it will be in a perfect nebula condition. This nebula condition is maintained at stability in a room temperature (setting to drawing 1 , hysteresis is **->**->**->**->**). As mentioned above, the optical condition in the room temperature of this reversibility thermal recording medium can cool, after cooling after changing the heating temperature of a medium, and cooling, namely, heating to rarefaction temperature, or heating to nebula-ized temperature, or it can choose transparency and nebula as arbitration by that difference.

[0005] When forming an image in this reversibility thermal recording medium, by the conventional approach, the transparency image is formed by nebula-izing transparent natural complexion partially by carrying out the rarefaction of a nebula image or the natural complexion of a nebula condition partially. In this case, although the formed image has been recognized as a difference of the contrast of a transparency part and a nebula part, the image formed here had the fault that it had to reheat to rarefaction temperature or nebula-ized temperature according to the condition of each natural complexion, in order for each to have eliminated the image in the room temperature, since it was very stable.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, in this invention, the above faults are canceled, and it aims at offering the image formation approach using the reversibility thermal recording medium which can be eliminated automatically, without image formation reheating ease and the formed image.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The reversibility thermal recording medium which prepared the heat-sensitive recording layer which makes it come to distribute the organic low-molecular matter with which the melting point consists of at least one sort of the long-chain alkyl group content compound which is 40-80 degrees C into organic macromolecule resin is used for this invention on a base material. It is the image formation approach that it heats to said heat-sensitive recording layer of a nebula condition in the shape of an image beyond nebula-ized temperature, and a translucent image is formed in it, back natural neglect is carried out and the whole surface is characterized by the appropriate thing [returning said translucent image to a nebula condition, and eliminating it] at a room temperature.

[0008] This invention namely, by preparing the heat-sensitive recording layer which consists of a configuration like the above If a heating record means like a thermal head is used for the heat-sensitive recording layer which is in a nebula condition at a room temperature and it heats in the shape of an image As shown in drawing 1 , it is temperature T1. It is temperature T3 by becoming transparency condition **, forming an image (the image section being transparency by nebula for the natural complexion section), and making heating temperature high further. The image section of said transparency becomes translucent condition **, and forms a translucent image above. When this translucent image is cooled by carrying out natural neglect, after a translucent image is maintained like ** of drawing 1 , nebula will be produced and return and an image will be eliminated by nebula condition ** of origin.

[0009] The image formation approach of this invention can be based on the above changes of state in a heat-sensitive recording layer, and the difference in the optical condition of such transparency, translucent, and nebula can be explained as follows.

a) If a transparency condition medium is heated to rarefaction temperature, all the low-molecular matter in a record layer will be in a ***** half melting condition, and will also soften an organic macromolecule resin matrix in coincidence. If a medium is cooled from this

condition, since a part without ***** and others of the low-molecular matter serves as a crystalline nucleus, it will solidify quickly, and about ten% of volumetric shrinkage will be started to it and coincidence. It has stuck and there is no dispersion of the light by the clearance, and moreover, since an organic macromolecule resin matrix and the low-molecular matter are the same organic substance, by the solid state, the interface of the low-molecular matter particle and the organic macromolecule resin matrix which were solidified in order to solidify the softened organic macromolecule resin matrix, following in footsteps of the volumetric shrinkage of the low-molecular matter does not not much have a difference in a refractive index, and since there is also little optical refraction, they appear as a transparence condition.

[0010] b) When the medium of a translucent condition transparence condition is heated further (temperature T3 of drawing 1 above), since ***** liquefaction is carried out completely and a refractive index becomes small, produce the difference of a refractive index between the low-molecular matter particles which changed into the organic macromolecule resin matrix of a softening condition, and the liquid condition, light refracts and becomes muddy there, and the low-molecular matter in a record layer appears as a translucent condition.

c) If neglect cooling of the medium of a nebula condition translucent condition is carried out, the low-molecular matter fused completely has a slow crystallization rate in order not to have a thing used as a crystalline nucleus, and before low-molecular solidifies, a polymer matrix will solidify it. It solidifies, while low-molecular is accompanied by the volumetric shrinkage which is about ten%, after a polymer matrix solidifies. Therefore, it is scattered about, and a clearance is made and it is [the light which carried out incidence nebula-izes to the interface of a polymer matrix and a low-molecular particle, and] visible to it there.

[0011] It sets to this invention and is JIS as organic low-molecular matter to a heat-sensitive recording layer. When the melting point by the approach according to "the melting point of a chemical and the melting range measuring method" of K-0064 chooses and uses what is 40-80 degrees C After being able to make very narrow the rarefaction temperature requirement Tw in which a transparence condition is formed and heating to nebula-ized temperature, time amount (holding time) which maintains a translucent condition until it nebula-izes completely can be lengthened. While a visible image is obtained by [a certain] carrying out fixed time amount maintenance in this translucent condition, an image is eliminable with natural neglect. Moreover, it has prevented that can prevent the rarefaction resulting from the temperature gradient of the direction of a flat surface of the medium at the time of heating, consequently a transparent profile part is made by making a rarefaction temperature requirement extremely narrow between parts for a part for a nebula-ized temperature heating unit, and a non-heating unit.

[0012] Hereafter, the configuration of the reversibility thermal recording medium in this invention is explained. Although a long-chain alkyl group content compound with a melting point of 40-80 degrees C which is the organic low-molecular matter used for a heat-sensitive recording layer in this invention is generally called a wax or a low, and points out the matter which is a solid-state-like in a room temperature, and the existence of purity and an additive etc. can use anythings if the melting point is 40 degrees C - 80 degrees C, the fatty acid which has a long-chain alkyl group, alcohol, ester, an amide, etc. are good preferably. although; amides, for example, N-stearyl oleic amide, such as; ester, for example, stearin acid stearyl, such as; alcohol, for example, 1-PENTA decanol, such as a higher fatty acid, for example, a

lauric acid, a tridecyl acid, a myristic acid, pentadecyl acid, a palmitic acid, margaric acid, stearin acid, an elaidic acid, a BASENIN acid, an erucic acid, and a BURASHIN acid, cetyl alcohol, and stearyl alcohol, and stearin acid behenyl, N-oleyl oleic amide, etc. are raised, specifically, they are not these limitations. Although one sort of these long-chain alkyl group content compounds may be used, two or more sorts can also be used for them. In addition, the holding time with the desirable melting point will not be acquired, or said thing out of range will produce the problem of a transparence profile part being made to an image.

[0013] In this invention, by choosing the compound like the above suitably, a rarefaction temperature requirement is narrow and can adjust the holding time of a translucent condition to arbitration. In order to acquire the image property which was more excellent also in these, a rarefaction temperature requirement is narrow, the higher fatty acid with which a translucent image that accommodation of the holding time is also easy and high definition is obtained is desirable, and especially a myristic acid, a palmitic acid, and stearin acid are desirable. In addition, since a rarefaction temperature requirement becomes easy to produce the transparence profile section when it comes to 10 degrees C or more and automatic elimination by maintenance becomes impossible, it is desirable that it is 5 degrees C or less, and the holding time of a translucent condition is in the inclination which becomes so long that the melting point of the organic low-molecular matter used is low.

[0014] As organic macromolecule resin used for a heat-sensitive recording layer, transparency is good, it excels in a mechanical strength and the good thing of membrane formation nature is desirable. For example, a polyvinyl chloride, vinyl chloride vinyl acetate copolymer, vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer, vinyl chloride-vinyl acetate-maleic-acid copolymer, vinyl chloride-acrylate copolymer, polyvinylidene chloride, and vinylidene-chloride-vinyl chloride copolymer, a vinylidene-chloride-acrylonitrile copolymer, polyester resin, polyamide resin, acrylic resin, silicone resin, etc. are raised.

[0015] Furthermore, additives, such as a plasticizer and a surfactant, can also be used for this heat-sensitive recording layer. By adding these, the holding time of a translucent image is controllable. For example, a plasticizer; Tributyl phosphate, phosphoric-acid tree 2-ethylhexyl, Triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, butyl oleate, a dimethyl phthalate, A diethyl phthalate, dibutyl phthalate, diheptyl phthalate, di-n-octyl phthalate, Phthalic-acid G 2-ethylhexyl, phthalic acid diisononyl ester, dioctyl-phthalate DESHIRU, Diisodecyl phthalate, phthalic acid benzyl butyl ester, adipic-acid dibutyl, Di-n-hexyl adipate, di(2-ethylhexyl) adipate, Azelaic-acid G 2-ethylhexyl, a dibutyl sebacate, sebacic-acid G 2-ethylhexyl, Diethylene glycol dibenzoate, triethylene glycol di-2-ethylbutyrate, etc., Surfactant; Polyhydric-alcohol higher-fatty-acid ester, polyhydric-alcohol high-class alkyl ether, They are not these limitations although Na, calcium, Ba, or Mg salt of higher-alcohol, high-class alkylphenol, and higher-fatty-acid high-class alkylamine, a higher-fatty-acid amide, and high-class alkylbenzene sulfonic acid etc. is raised. In addition, the range of the melting point of these additives does not need to be 40-80 degrees C.

[0016] The black film which could use what prepared the coloring enveloping layer in the front face or rear face of a synthetic-resin film or paper, the synthetic-resin film which kneaded the color pigment as a base material, for example, kneaded carbon black can be used. Furthermore, what prepared films, such as a transparent organic giant-molecule resin film, for example, a polyvinyl chloride, polyester, a polycarbonate, polyacetate, and polyimide, or the reflecting layer which becomes them from a metal layer is used. In this invention, since an image is formed when a heat-sensitive recording layer becomes translucent, the image of the

color of this base material will be formed.

[0017] The reversibility thermal recording medium used for this invention is produced by preparing the heat-sensitive recording layer which consists of a presentation like the above on the base material like the above. The thing which used as the solution the compound with which a heat-sensitive recording layer contains organic macromolecule resin and a long-chain alkyl group, or the thing which distributed the compound which contains a long-chain alkyl group in the solution of organic macromolecule resin can prepare the solution which added the additive if needed by applying, or printing and forming membranes on a base material. In the heat-sensitive recording layer formed, the organic low-molecular matter exists in the condition of having distributed in the shape of a particle in said organic macromolecule resin, and the particle size is distributed over the range of about 0.5-2 micrometers.

[0018] As for the loadings of the organic low-molecular matter distributed in the organic macromolecule resin in a heat-sensitive recording layer, it is desirable that it is the range of the 5 - 100 weight section about a long-chain alkyl group content compound to the organic macromolecule resin 100 weight section, and it is desirable that it is in the range of 10 - 50 weight section especially. When the amount of the organic low-molecular matter is under 5 weight sections, opaque(nebula)-izing of a heat-sensitive recording layer is not enough, good contrast cannot be acquired, but if [than the 100 weight sections] more [conversely], the membrane formation nature of a heat-sensitive recording layer will get worse. In addition, as for the thickness of a heat-sensitive recording layer, it is desirable that it is 1 micrometers or more, and it is more desirable that it is 3 micrometers or more. If thickness is thinner than 1 micrometer, whiteness with sufficient nebula natural complexion cannot be obtained, but the contrast of nebula natural complexion and a translucent image will worsen.

[0019] In the reversibility thermal recording medium used for this invention, the layer described below can be prepared if needed. For example, in order to maintain matching nature with a thermal head while raising the thermal resistance of a heat-sensitive recording layer when performing record of an image, and elimination using a thermal head, the heat-resistant protective layer which used resin, such as urethane acrylate resin of a photoresist or electron ray hardenability, such as thermoplasticity or thermosetting resin, for example, polymethacrylate resin, silicone resin, acrylic resin, and an alkyd resin, as the principal component may be prepared on a heat-sensitive recording layer.

[0020] Moreover, between a heat-sensitive recording layer and a protective layer, in order to prevent the shift to other layers of the organic low-molecular matter in a heat-sensitive recording layer, the interlayer for raising the adhesive property of a heat-sensitive recording layer and a protective layer may be prepared. With the heat-sensitive recording layer of a base material, a magnetic-recording layer can also be prepared further again between a base material and the heat-sensitive recording layer on the field of the opposite side. When a magnetic-recording layer is prepared on the field of the opposite side with the heat-sensitive recording layer of a base material, in order to prevent wear of a magnetic-recording layer, the heat-resistant coat layer which used the urethane-acrylate resin of a photoresist or electron ray hardenability, such as thermoplastics or thermosetting resin, for example, polymethacrylate resin, silicone resin, acrylic resin, and an alkyd resin, and epoxy acrylate resin as the principal component may be prepared in the front face of a magnetic-recording layer.

[0021] a heat-sensitive recording layer be translucent with heating, as for the image formation approach using the reversibility thermal recording medium of this invention which

consist of the above configurations, an image be formed, and this image can control the holding time of a translucent image by being characterized by being eliminated automatically by choosing the above organic low-molecular matter suitably, and using it, or using together the still more suitable additive for this, after time amount maintenance of the arbitration be carried out. Specifically, the holding time is controllable also by the holding time being changeable, and carrying out mixed use of these, or adjusting the mixed ratio by changing and using the class of higher fatty acid like a myristic acid, a palmitic acid, and stearic acid as organic low-molecular matter. Furthermore, plasticizers, such as a dioctyl phthalate, tributyl phosphate, and butyl oleate, can be added as an additive to the organic low-molecular matter, and the holding time can be lengthened.

[0022] Thus, the holding time of the translucent image which can be set up suitably should just be the range where people can recognize it at least. For example, considering the case where this reversibility thermal recording medium is used as a card, the case where it is used with CD currently installed in the bank etc. can be considered as an example which may be comparatively short. In case money is paid in or invested using CD, a detail comes out each time. However, by being thrown away only by checking the balance and the amount of dealings, since people in general are very uneconomical, they are such scenes and become useful [this card]. Here, what is necessary is just to be able to read the balance which is the needed information, and if there are about ten seconds of time amount required for it from several seconds, it will be thought that it is enough. Moreover, as another example, when using for close participation management of the event hall, an amusement park, etc., the image holding time is considered, also when required [several days] from several hours.

[0023] Therefore, probably as the image holding time of this reversibility thermal recording medium in this invention, it will be thought from the thing for several seconds that the thing on several is required, and seven days will be required from 10 seconds preferably. However, since practically various operation can be considered, especially the holding time [in / it is possible in controlling the holding time with the presentation of a heat-sensitive recording layer, and / this invention] is not limited like the above. In addition, the translucent image as used in the field of this invention says the image which has the transparency which is extent which can look at the coloring enveloping layer prepared in the base material which is the lower layer of a heat-sensitive recording layer, or its front face, a metal layer, etc. through a fluoroscope, and, specifically, says the visible image formed by forming the translucent condition that it mentioned above.

[0024]

[Example] Next, an example explains this invention. In addition, number of copies which shows combination expresses a weight rate.

On one side of a transparency polyethylene terephthalate film with an example 1 thickness of 188 micrometers, by using as a base material what vapor-deposited aluminum, the wire bar was used for the opposite side of the vacuum-plating-of-aluminum side of a base material for the coating for heat-sensitive recording layers which consists of the following presentation, and spreading and the reversibility thermal recording medium which dries, forms a heat-sensitive recording layer with a thickness of 10 micrometers, and is used for this invention were produced.

- Stearin acid (melting point of 72 degrees C) The 100 sections and vinyl chloride vinyl acetate copolymer The 300 sections (DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make: DENKA vinyl #1000LCH)
- Tetrahydrofuran The 1600 sections [0025] It replaced with the stearin acid 100 section in the

coating for heat-sensitive recording layers of example 2 example 1, and the reversibility thermal recording medium used for this invention completely like an example 1 was produced except having considered as the stearin acid 50 section and the palmitic-acid (melting point of 63-64 degrees C) 50 section.

It replaced with the stearin acid in the coating for heat-sensitive recording layers of example 3 example 1, and the reversibility thermal recording medium used for this invention completely like an example 1 was produced except having considered as the palmitic acid.

[0026] It replaced with the stearin acid in the coating for heat-sensitive recording layers of example 4 example 1, and the reversibility thermal recording medium used for this invention completely like an example 1 was produced except having considered as the myristic acid (melting point of 58 degrees C).

It replaced with the stearin acid in the coating for heat-sensitive recording layers of example 5 example 1, and the reversibility thermal recording medium used for this invention completely like an example 1 was produced except having considered as N-stearyl oleic amide (melting point of 67 degrees C).

[0027] It replaced with the coating for heat-sensitive recording layers of example 6 example 1, and the reversibility thermal recording medium used for this invention completely like an example 1 was produced except having used the coating of the following presentation.

- Stearin acid The 100 sections and vinyl chloride vinyl acetate copolymer The 300 sections (DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make: DENKA vinyl #1000LCH)

- Dioctyl phthalate 20 sections and tetrahydrofuran It replaced with the stearin acid in the coating for heat-sensitive recording layers of example of 1600 section comparison 1 example 1, and the reversibility thermal recording medium for a comparison was produced completely like the example 1 except having considered as the lauric-acid amide (melting point of 86 degrees C).

[0028] The reversibility thermal recording medium of the examples 1-6 produced above and the example 1 of a comparison the heat inclination testing machine of an Oriental energy machine company heated by 100 degrees C after having heated enough, cooling to the room temperature and making complete nebula form completely in 130-degree C oven -- using -- pressure 400 g/m³ Time amount after the image section which the heat-sensitive recording layer was made to force and translucent-ize a heat block for 1 second, and was translucent-ized removes a heat block until it nebula-izes was measured, and it considered as the image holding time, and the existence of generating of the transparence profile of the image section was investigated. On the other hand, the heat block heated at spacing in every 2.5 degrees C was pressed against the above-mentioned thermal recording medium of a nebula-ized condition, and the rarefaction temperature requirement was measured. In addition, ambient temperature TR at the time of cooling It could be 25 degrees C.

[0029] An evaluation result is as being shown in Table 1, and it turns out that the reversibility thermal recording medium of this invention has narrow rarefaction temperature width of face, the outstanding image without a profile is obtained, and the holding time of an image also has width of face from 1 minute to 48 hours, and the image holding time can be variously chosen by choosing a suitable organic low-molecular one. Moreover, it was admitted that the thing of the example 6 which added the plasticizer could control the holding time when the image holding time is long and uses an additive suitably compared with the thing of the example 1 which has not added the plasticizer. On the other hand, although the melting point was the reversibility thermal recording medium which used the thing 80 degrees C or more as organic

low-molecular matter, the example 1 of a comparison could hardly hold an image compared with the thing of an example, and was not able to read information.

[0030]

[Table 1]

表 1. 評価結果

	画像保持時間	透明化温度幅	輪郭の有無
実施例 1	1 分間	1℃	なし
実施例 2	3 0 分間	2℃	なし
実施例 3	5 時間	1℃	なし
実施例 4	4 8 時間	1℃	なし
実施例 5	1 時間	3℃	なし
実施例 6	1 0 分間	3℃	なし
比較例 1	1 秒以下	2. 5℃	なし

[0031]

[Effect of the Invention] While the time amount by which the formed image is suitably needed for the image formation approach using the reversibility thermal recording medium of this invention according to an application can be held, it has the outstanding operation effectiveness that an image is automatically eliminable with the passage of time.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-89242

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/36 5/26		9121-2H 6956-2H	B 4 1 M 5/ 26 5/ 18	1 0 2 1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-257454

(22) 出願日 平成5年(1993)9月22日

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所
東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 深谷 和彦

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所情報メディア事業部内

(72) 発明者 村田 力

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所情報メディア事業部内

(72) 発明者 牧野 長夫

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所情報メディア事業部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、加熱することによって可逆的に画像を記録、自動（自然）消去することが可能な可逆性感熱記録媒体を用いた画像形成方法に関する。

【構成】 支持体上に、有機高分子樹脂中に融点が40～80℃の長鎖アルキル基含有化合物の少なくとも1種からなる有機低分子物質を分散させてなる感熱記録層を設けた可逆性感熱記録媒体を用いて、室温で全面が白濁状態の前記感熱記録層に、画像状に白濁化温度以上に加熱して半透明画像を形成し、然るのち自然放置し、前記半透明画像を白濁状態に戻して消去することを特徴とする画像形成方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、有機高分子樹脂中に融点が40～80℃の長鎖アルキル基含有化合物の少なくとも1種からなる有機低分子物質を分散させてなる感熱記録層を設けた可逆性感熱記録媒体を用いて、室温で全面が白濁状態の前記感熱記録層に、画像状に白濁化温度以上に加熱して半透明画像を形成し、然るのち自然放置し、前記半透明画像を白濁状態に戻して消去することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記有機低分子物質として、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸から選ばれる少なくとも1種を用いたことを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加熱することによって可逆的に画像を記録、かつ形成された画像を再加熱することなく自動（自然）消去することが可能な可逆性感熱記録媒体を用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】感熱記録紙は、ファックスやプリンタ用紙として、広く一般に利用されている。しかし、これらの感熱記録紙は再使用することができず、省資源化という点で、改善が求められている。特開昭55-154198号および同61-257883号公報等には、加熱した際の到達温度の違いにより、冷却後の透明度が可逆的に変化し、それによって画像を記録、消去することのできる可逆性感熱記録媒体が提案されている。これらの可逆性感熱記録媒体は、感熱記録層として、例えば、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体のような有機高分子樹脂中に、高級脂肪酸エステルのような有機低分子物質を微粒子状に分散したものを、支持体上に設けた層構成を有しており、低分子/高分子複合タイプと呼ばれている。

【0003】これらの可逆性感熱記録媒体の透明状態と、それに与える熱履歴との関係を、図1で説明する。図1は、可逆性感熱記録媒体の加熱温度を横軸にとり、その温度における光学的状态を縦軸にとり、それらの関係について模式的に示したものである。まず、室温において白濁状態にある可逆性感熱記録媒体を透明化する場合について説明する。白濁状態の感熱記録媒体を加熱すると、徐々に透明化し始め、ある温度範囲T1～T2（Tw：透明化温度範囲と呼ぶ）に達するとほぼ透明となる。この状態から、室温T_Rまで徐冷すると完全に透明化され最大透明状態となり、この状態は、室温において安定に保たれる（図1において履歴は①→③→⑤→⑥）。

【0004】次に、透明状態にある可逆性感熱記録媒体を白濁化する場合について説明する。この可逆性感熱記録媒体は、透明状態から加熱し、温度T₃（白濁化温度）以上に達すると半透明状態になる。この状態から冷

2

却し始めると、温度T₃以下になると徐々に白濁化を生じて、室温T_Rまで冷却すると完全な白濁状態となる。この白濁状態は、室温において安定に保たれる（図1において履歴は⑥→⑤→④→②→①）。以上のように、この可逆性感熱記録媒体の室温における光学的状态は、媒体の加熱温度を変えて冷却する、すなわち、透明化温度に加熱した後冷却するか、白濁化温度まで加熱した後冷却するか、その違いによって透明、白濁を任意に選択することができるというものである。

10 【0005】この可逆性感熱記録媒体に画像を形成する場合、従来の方法では、透明な地肌を部分的に白濁化することにより白濁画像を、あるいは白濁状態の地肌を部分的に透明化することで透明画像を形成している。この場合、形成された画像は、透明部分と白濁部分のコントラストの差として認識することができるが、ここで形成された画像は、いずれも室温においては非常に安定であるため、画像を消去するには、それぞれの地肌の状態に合わせて透明化温度、あるいは白濁化温度に再加熱しなければならないという欠点があった。

20 【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明においては、上記のような欠点を解消し、画像形成が容易、かつ形成された画像を再加熱することなしに自動的に消去することが可能な可逆性感熱記録媒体を用いた画像形成方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に、有機高分子樹脂中に融点が40～80℃の長鎖アルキル基含有化合物の少なくとも1種からなる有機低分子物質を分散させてなる感熱記録層を設けた可逆性感熱記録媒体を用いて、室温で全面が白濁状態の前記感熱記録層に、画像状に白濁化温度以上に加熱して半透明画像を形成し、然るのち自然放置し、前記半透明画像を白濁状態に戻して消去することを特徴とする画像形成方法である。

30 【0008】すなわち、本発明は上記の如き構成よりなる感熱記録層を設けることにより、室温で白濁状態にある感熱記録層に、例えばサーマルヘッドのような加熱記録手段を用いて画像状に加熱すると、図1に示すように温度T₁にて透明状態⑤となって画像（地肌部が白濁で画像部が透明）が形成され、更に加熱温度を高くすることにより温度T₃以上において前記透明の画像部は、半透明状態④となって半透明画像を形成する。かかる半透明画像は自然放置されることにより冷却されると、図1の⑦のように半透明画像が維持された後、白濁を生じ元の白濁状態⑥に戻り、画像が消去されることとなる。

40 【0009】本発明の画像形成方法は感熱記録層における上記のような状態変化によるものであり、このような透明、半透明、白濁の光学的状态の違いは次のように説明することができる。

50

a) 透明状態

媒体を透明化温度まで加熱すると、記録層中の低分子物質は全て融けきらず半熔融状態となり、同時に有機高分子樹脂マトリクスも軟化する。この状態から媒体を冷却すると、低分子物質の融けきらなかった部分が結晶核となるためすばやく固化し、それと同時に10数%の体積収縮を起こす。軟化していた有機高分子樹脂マトリクスは、低分子物質の体積収縮に追従しながら固化するため、固化した低分子物質粒子と有機高分子樹脂マトリクスとの界面は密着しており隙間による光の散乱がなく、しかも有機高分子樹脂マトリクスと低分子物質は同じ様な有機物であるため固体状態では屈折率にあまり差が無く光の屈折も少ないため、透明状態として見える。

【0010】b) 半透明状態

透明状態の媒体をさらに加熱(図1の温度 T_3 以上)すると、記録層中の低分子物質は完全に融けて液化し屈折率が小さくなるため、軟化状態の有機高分子樹脂マトリクスと液体状態となった低分子物質粒子との間に屈折率の差を生じ、そこで光が屈折し濁って半透明状態として見える。

c) 白濁状態

半透明状態の媒体を放置冷却すると、完全に熔融している低分子物質は、結晶核となるものが無いため結晶化速度が遅く、低分子が固化する前にポリマーマトリクスが固化する。ポリマーマトリクスが固化した後、低分子が10数%の体積収縮を伴いながら、固化する。そのため、ポリマーマトリクスと低分子粒子の界面に隙間ができ、入射した光がそこで散乱され、白濁化して見える。

【0011】本発明においては、感熱記録層に有機低分子物質としてJIS K-0064の「化学製品の融点及び熔融範囲測定方法」に準じた方法による融点が40~80℃のものを選択して使用することによって、透明状態が形成される透明化温度範囲 T_w をきわめて狭くすることができ、かつ、白濁化温度に加熱した後、完全に白濁化するまでの間の半透明状態を維持する時間(保持時間)を長くすることができる。かかる半透明状態を、ある一定時間維持することによって可視画像が得られると同時に、自然放置により画像を消去することができるものである。また、透明化温度範囲を極端に狭くすることで、加熱時における媒体の平面方向の温度勾配に起因する透明化を防ぐことが出来、その結果、白濁化温度加熱部分と非加熱部分との間に透明な輪郭部分が出来ることを防止している。

【0012】以下、本発明における可逆性感熱記録媒体の構成について説明する。本発明において感熱記録層に用いられる有機低分子物質である融点40~80℃の長鎖アルキル基含有化合物とは、一般的にワックス、或いはロウと呼ばれ、室温においては固体状である物質を指し、融点が40℃~80℃であれば、純度、添加剤の有無等、如何なるものでも使用することができるが、好ま

しくは、長鎖アルキル基を有する脂肪酸、アルコール、エステル、アミド等がよい。具体的には、高級脂肪酸、例えば、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、エライジン酸、バセニン酸、エルカ酸、ブラシン酸等；アルコール、例えば、1-ペンタデカノール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等；エステル、例えば、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸ベヘニル等；アミド、例えば、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド等があげられるが、これらの限りではない。これらの長鎖アルキル基含有化合物は、1種使用してもよいが、2種以上を使用することもできる。なお、融点が前記範囲外のもの、望ましい保持時間が得られなかったり、画像に透明輪郭部分ができてしまう等の問題を生じてしまう。

【0013】本発明においては、上記の如き化合物を適宜選択することによって透明化温度範囲が狭く、半透明状態の保持時間を任意に調節することができる。これらの中でもより優れた画像特性を得るためには、透明化温度範囲が狭く、保持時間の調節も容易で高精細な半透明画像の得られる高級脂肪酸が好ましく、特にミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸が好ましい。なお、透明化温度範囲は10℃以上となると透明輪郭部を生じやすくなり、維持での自動消去が不能となるため、5℃以下であることが好ましく、また、半透明状態の保持時間は使用される有機低分子物質の融点が低いほど長くなる傾向にある。

【0014】感熱記録層に用いる有機高分子樹脂としては、透明性が良く、機械的強度に優れ、成膜性の良いものが好ましい。例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂等があげられる。

【0015】さらに、該感熱記録層には可塑剤、界面活性剤等の添加剤を用いることもできる。これらを添加することによって、半透明画像の保持時間をコントロールすることが出来る。例えば、可塑剤；リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、オレイン酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジオクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸

ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート等、界面活性剤；多価アルコール高級脂肪酸エステル、多価アルコール高級アルキルエーテル、高級アルコール、高級アルキルフェノール、高級脂肪酸高級アルキルアミン、高級脂肪酸アミド、高級アルキルベンゼンスルホン酸のNa、Ca、BaまたはMg塩等があげられるが、これらの限りではない。なお、これらの添加剤の融点は、40~80℃の範囲である必要はない。

【0016】支持体としては、合成樹脂フィルムまたは紙の表面または裏面に着色被覆層を設けたもの、着色顔料を混練した合成樹脂フィルム等が使用でき、例えばカーボンブラックを混練した黒色フィルムが使用できる。さらに、透明な有機高分子樹脂フィルム、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセテート、ポリイミド等のフィルム、或いは、それらに金属層からなる反射層を設けたものも使用される。本発明においては、感熱記録層が半透明となることにより画像が形成されるものであるから、かかる支持体の色の画像が形成されることとなる。

【0017】本発明に用いる可逆性感熱記録媒体は、前記の如き組成よりなる感熱記録層を上記の如き支持体上に設けることによって作製される。感熱記録層は、有機高分子樹脂及び長鎖アルキル基を含む化合物を溶液にしたもの、或いは、有機高分子樹脂の溶液中に長鎖アルキル基を含む化合物を分散したものは必要に応じて添加剤を加えた溶液を、支持体の上に塗布または印刷し、成膜することにより設けることができる。形成される感熱記録層において、有機低分子物質は、前記有機高分子樹脂中に、粒子状に分散された状態で存在し、その粒径はおよそ0.5~2 μ mの範囲に分布する。

【0018】感熱記録層における有機高分子樹脂中に分散させる有機低分子物質の配合量は、有機高分子樹脂100重量部に対して、長鎖アルキル基含有化合物を5~100重量部の範囲であることが好ましく、特に10~50重量部の範囲にあることが好ましい。有機低分子物質の量が5重量部未満の場合、感熱記録層の不透明（白濁）化が十分でなく、良好なコントラストを得ることができず、逆に100重量部より多いと感熱記録層の成膜性が悪化する。なお、感熱記録層の厚さは、1 μ m以上であることが好ましく、3 μ m以上であることがより好ましい。厚さが1 μ mよりも薄いと、白濁地肌が充分な白さを得られず、白濁地肌と半透明画像とのコントラストが悪くなる。

【0019】本発明に用いる可逆性感熱記録媒体においては、必要に応じて、以下に述べる層を設けることができる。例えば、サーマルヘッドを用いて画像の記録、消去を行う場合、感熱記録層の耐熱性を向上させるとともに、サーマルヘッドとのマッチング性を保つために、感

熱記録層の上に、熱可塑性或いは熱硬化性樹脂、例えば、ポリメタクリレート樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂等、光硬化性または電子線硬化性のウレタン・アクリレート樹脂等の樹脂を主成分とした耐熱性の保護層を設けてもよい。

【0020】また、感熱記録層と保護層の間に、感熱記録層中の有機低分子物質の他の層への移行を防止するため、或いは感熱記録層と保護層の接着性を高めるための中間層を設けてもよい。さらにまた、支持体の感熱記録層とは反対側の面上或いは支持体と感熱記録層の間に、磁気記録層を設けることもできる。磁気記録層を支持体の感熱記録層とは反対側の面上に設けた場合には、磁気記録層の摩耗を防止するために、磁気記録層の表面に熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂、例えば、ポリメタクリレート樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂等、光硬化性または電子線硬化性のウレタン・アクリレート樹脂、エポキシ・アクリレート樹脂を主成分とした耐熱性の被膜層を設けてもよい。

【0021】上記のような構成よりなる本発明の可逆性感熱記録媒体を用いた画像形成方法は、加熱により感熱記録層が半透明状態となり画像が形成され、かかる画像は任意の時間維持された後自動的に消去することの特徴とするものであって、前記のような有機低分子物質を適宜選択して用いたり、更にこれに適当な添加剤を併用することによって半透明画像の保持時間をコントロールすることができる。具体的には、有機低分子物質として例えばミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸のように高級脂肪酸の種類を変えて用いることによって保持時間を変えることができ、また、これらを混合使用したり、その混合比率を調節することによっても保持時間をコントロールすることができる。更に、有機低分子物質に添加剤として、例えばフタル酸ジオクチル、リン酸トリブチル、オレイン酸ブチル等の可塑剤を添加して保持時間を長くすることができる。

【0022】このようにして適宜設定することのできる半透明画像の保持時間は、少なくとも人がそれを認識することができる範囲であれば良い。例えば、この可逆性感熱記録媒体をカードとして利用する場合について考えると、画像保持時間が比較的短くてもよい例として、銀行等に設置されているCDで使用する場合は考えられる。CDを用いて入金あるいは出金する際、その都度明細が出てくる。しかし、大方は残高や取引額を確認するだけで捨てられ非常に不経済であるので、このような場面で、このカードが有用となる。ここでは、必要としている情報である残高等を読み取ればよいわけで、それに必要な時間は、数秒から十数秒あれば十分であると考えられる。また別の例として、イベント会場や遊園地等の入出場管理に用いる場合は、画像保持時間は数時間から数日必要な場合も考えられる。

【0023】従って、本発明におけるこの可逆性感熱記

録媒体の画像保持時間としては数秒のものから数日のものが必要であると考えられ、好ましくは、10秒から7日は必要であろう。しかしながら、実用上様々な使用方法が考えられることから、上記の如く感熱記録層の組成によって保持時間はコントロールすることが可能であり、本発明における保持時間は特に限定されるものではない。なお、本発明でいう半透明画像とは、感熱記録層の下層である支持体又はその表面に設けられた着色被覆層や金属層等が透視可能な程度の透明性を有する画像を言うものであり、具体的には、前述したような半透明状態を形成することによって形成される可視画像を言うも*

- ・ステアリン酸(融点72℃)
- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
- (電気化学工業社製:デンカビニール#1000LCH)
- ・テトラヒドロフラン

【0025】実施例2

実施例1の感熱記録層用塗料におけるステアリン酸100部に代えて、ステアリン酸50部およびパルミチン酸(融点63~64℃)50部とした以外は、実施例1と全く同様にして本発明に用いる可逆性感熱記録媒体を作製した。

実施例3

実施例1の感熱記録層用塗料におけるステアリン酸に代えて、パルミチン酸とした以外は、実施例1と全く同様にして本発明に用いる可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0026】実施例4

実施例1の感熱記録層用塗料におけるステアリン酸に代*

- ・ステアリン酸
- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
- (電気化学工業社製:デンカビニール#1000LCH)
- ・フタル酸ジオクチル
- ・テトラヒドロフラン

比較例1

実施例1の感熱記録層用塗料におけるステアリン酸に代えて、ラウリン酸アミド(融点86℃)とした以外は、実施例1と全く同様にして比較用の可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0028】上記で作製した実施例1~6および比較例1の可逆性感熱記録媒体を、130℃のオープン中で十分加熱し、室温まで冷却して完全に全面白濁化させた後、100℃に熱せられた東洋精機社の熱傾斜試験機を用いて、圧力400g/m²で、1秒間ヒートブロックを感熱記録層に押し付け半透明化させ、半透明化した画像部がヒートブロックを除去してから白濁化するまでの時間を測定して画像保持時間とし、また、画像部の透明輪郭の発生の有無を調べた。一方、白濁化状態の上記感熱記録媒体に、2.5℃ごとの間隔で熱したヒートブロックを押し当て、透明化温度範囲を測定した。なお、冷★

*のである。

【0024】

【実施例】次に、本発明を実施例により説明する。なお、配合を示す部数は重量割合を表わす。

実施例1

厚さ188μmの透明ポリエチレンテレフタレートフィルム片面に、アルミニウムの蒸着を施したものを支持体として、下記組成よりなる感熱記録層用塗料を支持体のアルミニウム蒸着面の反対側にワイヤーバーを用いて塗布・乾燥して、厚さ10μmの感熱記録層を形成し、本発明に用いる可逆性感熱記録媒体を作製した。

100部

300部

1600部

※えて、ミリスチン酸(融点58℃)とした以外は、実施例1と全く同様にして本発明に用いる可逆性感熱記録媒体を作製した。

実施例5

実施例1の感熱記録層用塗料におけるステアリン酸に代えて、N-ステアリルオレイン酸アミド(融点67℃)とした以外は、実施例1と全く同様にして本発明に用いる可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0027】実施例6

実施例1の感熱記録層用塗料に代えて、下記組成の塗料を用いた以外は、実施例1と全く同様にして本発明に用いる可逆性感熱記録媒体を作製した。

100部

300部

20部

1600部

★却時の雰囲気温度T_Rは25℃とした。

【0029】評価結果は表1に示すとおりであり、本発明の可逆性感熱記録媒体は透明化温度幅が狭く、輪郭のない優れた画像が得られ、また、画像の保持時間も1分から48時間まで幅があり、適当な有機低分子を選ぶことで画像保持時間を様々に選択できることが分かる。また、可塑剤を添加した実施例6のものは、可塑剤を添加していない実施例1のものと比べて画像保持時間が長くなっており、添加剤を適宜用いることにより保持時間をコントロールすることができることが認められた。一方、比較例1は、有機低分子物質として融点が80℃以上のものを使用した可逆性感熱記録媒体であるが、実施例のものとは比べると、ほとんど画像を保持できず、情報を読み取ることはできなかった。

【0030】

【表1】

表1. 評価結果

	画像保持時間	透明化温度幅	輪郭の有無
実施例1	1分間	1℃	なし
実施例2	30分間	2℃	なし
実施例3	5時間	1℃	なし
実施例4	48時間	1℃	なし
実施例5	1時間	3℃	なし
実施例6	10分間	3℃	なし
比較例1	1秒以下	2.5℃	なし

【0031】

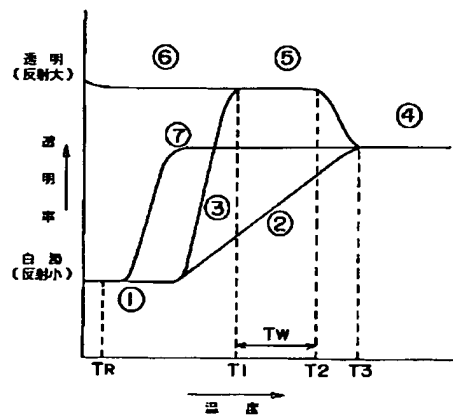
*用効果を有するものである。

【発明の効果】本発明の可逆性感熱記録媒体を用いる画像形成方法は、形成した画像を用途に応じて適宜必要とされる時間は保持することができると同時に、経時により自動的に画像を消去することができるという優れた作*

【図面の簡単な説明】

【図1】可逆性感熱記録媒体における温度と透明率との関係を示す状態図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 武
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所情報メディア事業部内

(72)発明者 東 健策
静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所情報メディア事業部内